

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-107795

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月19日

C 25 D 3/60

6686-4K

審査請求 有 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 銅-スズ合金メッキ浴

⑮ 特 願 昭63-257290

⑯ 出 願 昭63(1988)10月14日

⑰ 発 明 者 蛸 久 功 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北  
リコー株式会社内

⑱ 出 願 人 東北リコー株式会社 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1

⑲ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

銅-スズ合金メッキ浴

## 2. 特許請求の範囲

シアン化銅-スズ酸アルカリを主成分とする水溶液からなる銅-スズ合金メッキ浴において、可溶性酒石酸塩 100～300 g/l、鉛塩 0.005～0.1 g/l、可溶性チオシアン酸塩 0.1～5 g/l を含有することを特徴とする銅-スズ合金メッキ浴。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、銅-スズ合金メッキを得るための銅-スズ合金メッキ浴に関し、特に光沢のある銅-スズ合金メッキを広い電流密度の範囲で得ることができる銅-スズ合金メッキ浴に関する。

〔従来の技術〕

従来、銅-スズ合金メッキを得るためにシアン化銅-スズ酸アルカリを主成分とする水溶液からなる銅-スズ合金メッキ浴が通常使用されている。そのさい、光沢のある銅-スズ合金メッキを得る

ためにこの銅-スズ合金メッキ浴に光沢剤が添加されている。そのさい添加することができる光沢剤としては、酒石酸、クエン酸、サルチル酸のような有機酸又はその塩、エチレングリコール、フェノール、*β*-ナフトール、ハイドロキノン、*β*-ハイドロキノリンのようなアルコール、フェノール類、エチレントリアミン、ピリジン、キノリン、トリエタノールアミンのようなアミン、窒素化合物類、ポリオキシアルキルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールのような界面活性剤、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、2,7-ナフタレンジスルホン酸ナトリウムのような芳香族スルホン酸又はその塩、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールのようなイオウ含有複素環状化合物、チオシアン酸塩のようなイオウ含有化合物、銀、鉛、ビスマス、アンチモン、セレン、テルルのような金属化合物が知られている。

しかし、これらの光沢剤を単独でシアン化銅-スズ酸アルカリ系のメッキ浴は添加しても半光沢

ないしは無光沢の銅－スズ合金メッキが形成され易く、光沢のある銅－スズ合金メッキが得られにくくて、光沢がある場合であつても、光沢メッキが得られるメッキ条件（電流密度など）が狭いため、工業的に使用し難かった。

そして、光沢のある銅－スズ合金メッキを容易に得るためにこれらの光沢剤を複合して使用することが考えられ、いくつかの組合せが提案されている。しかし、これらの光沢剤を単に組合せたのみでは効果があるものがかならずしも得られるわけではないから、効果のある特定の組合せを数多くある中から発見しなければならない。

その中で、有効である組合せとして既に報告されたものの中には、次のようなものがあり、例えば特公昭 59-4518号公報には、チオシアン酸塩 5～80 g/ℓ と可溶性酒石酸塩 20～100 g/ℓ を含有させることが記載され、特公昭 58-9839号公報には、有機酸又は有機酸塩 20～200 g/ℓ、1級乃至3級アミン及びその誘導体 10～100 g/ℓ 及び鉛、セレン、アンチモン、タリウム、銀を含

む可溶性金属塩 0.005～0.1 g/ℓ を1種又は数種添加することが記載されている。

また、チオシアン酸塩系の添加剤については、特開昭57-101687号公報に、チオシアン酸塩（10～60 g/ℓ）及びポリエチレンイミン或いはその誘導体（0.03～0.6 g/ℓ）を添加することが記載され、特公昭60-12435号公報には、上記の組合せに加えてさらにニツケル塩（10～80 mg/ℓ）を入れた添加剤を添加することが記載され、特開昭58-55587号公報には、上記の組合せに対して、ニツケル塩の代り鉛塩（1～12 mg/ℓ）を加えた添加剤を添加することが記載され、特開昭58-91181号公報には、チオシアン酸塩（10～60 g/ℓ）及びベタイン化合物（0.05～8 g/ℓ）を添加することが記載されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

これらの従来技術では、光沢のある銅－スズ合金メッキが得られるが、いずれも光沢メッキが得られる電流密度の範囲が狭いか、あるいは高電流密度では光沢メッキが得られないという欠点があ

る。

例えば、特公昭59-4518号公報にはチオシアン酸カリウムの含有量が20 g/ℓでL-酒石酸ナトリウムカリウムの含有量が30～80 g/ℓのときに電流密度15 A/dm<sup>2</sup>以上でも全面光沢が得られるように示してはいるもののどの程度の大きさの電流密度まで全面光沢が得られるのか明らかでなく、また実施例2～5にみられるように実際のメッキにおいて行われているのは電流密度が4 A/dm<sup>2</sup>である。また、前記のチオシアン酸塩系添加剤を用いる4件の公報の場合には、示されている電流密度範囲が0.5～4 A/dm<sup>2</sup>であつて、光沢メッキが得られる電流密度は低く、かつその範囲が狭い。

本発明は、収率を高め、操業を容易にするために、高電流密度でメッキを行え、かつ広い電流密度範囲でメッキを行うことができる銅－スズ合金メッキ浴を得ることを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、前記の目的を達成するために研究

を行ない、シアン化銅－スズ酸アルカリを主成分とした水溶液に酒石酸ナトリウムカリウムを添加した銅－スズ合金メッキ浴に各種の無機化合物、イオウ化合物、有機化合物を添加してハルセル試験によつて光沢効果をみたところ、無機化合物の鉛塩が光沢範囲を広げる効果を有することがわかつた。しかし、この組成においては高電流密度側で無光沢なる欠点があつたので、それを改善するために硫黄化合物のチオシアン酸塩を添加していつたところ、全面光沢となることを発見し、これを基礎として本発明に到達した。

すなわち、本発明は、シアン化銅－スズ酸アルカリを主成分とする水溶液からなる銅－スズ合金メッキ浴において、可溶性酒石酸塩100～300 g/ℓ、鉛塩0.005～0.1 g/ℓ、可溶性チオシアン酸塩0.1～5 g/ℓを含有させることによりその目的を達成するものである。

本発明において用いるシアン化銅－スズ酸アルカリを主成分とする水溶液からなる銅－スズ合金メッキ浴は、シアン化銅、スズ酸アルカリ、シア

シアン化アルカリを含む組成をベースとするもので、この組合せは従来から知られているものである。シアン化銅としてはシアン化第1銅が用いられる。スズ酸アルカリとしてはスズ酸ナトリウム又はスズ酸カリウムがあるが、スズ酸ナトリウムが好ましい。シアン化アルカリとしてはシアン化ナトリウム、シアン化カリウムがあるが、シアン化ナトリウムが好ましい。浴中のシアン化第1銅などの含有量は次の範囲内で変えることができる。

シアン化第1銅	5 ~ 50 g/ℓ
スズ酸ナトリウム	5 ~ 150 g/ℓ
シアン化ナトリウム	10 ~ 80 g/ℓ

スズ酸カリウムなどの量はスズ酸ナトリウムなどと同程度の量を用いる。浴のpH調節のために水酸化ナトリウムなどを加えることができる。

上記した浴の基本組成に次の成分を加えて本発明の銅-スズ合金メッキ浴を形成する。

可溶性酒石酸塩	100 ~ 300 g/ℓ
鉛塩	0.005 ~ 0.1 g/ℓ
可溶性チオシアン酸塩	0.1 ~ 5 g/ℓ

が用いられる。メッキのさいにおける電流密度及びメッキ時間を変えることにより得られるメッキ層の厚さを変えることができる。上記した広い電流密度の範囲において光沢があり、かつ平滑性のある銅-スズ合金メッキが得られる。

本発明のメッキ浴を用いて得た銅-スズ合金メッキの上に必要によりクロムメッキを施してもよい。

なお、本発明のメッキ浴には、従来用いられている界面活性剤などの各種添加剤を添加することができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

シアン化第1銅25 g/ℓ、スズ酸ナトリウム100 g/ℓ、シアン化ナトリウム5.4 g/ℓの組成よりなる銅-スズ合金メッキ浴に、酒石酸ナトリウムカリウム200 g/ℓ、酢酸鉛0.02 g/ℓ及び

可溶性酒石酸塩としては酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウムカリウムがあるが、酒石酸ナトリウムカリウムが好ましく、鉛塩としては硝酸鉛、酢酸鉛などがあるが、酢酸鉛が好ましい。可溶性チオシアン酸としてはチオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウムがある。

特公昭59-4518号公報では、可溶性チオシアン酸塩を5 ~ 80 g/ℓと多量に必要とするが、本発明ではそれよりも少量の0.1 ~ 5 g/ℓで光沢のある銅-スズ合金メッキが得られる。

浴中の組成を変えることにより、すなわち主としてシアン化銅とスズ酸アルカリの含有量を変えることにより得られる銅-スズ合金メッキの組成が変わる。

本発明のメッキ浴を用いる銅-スズ合金メッキは、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛など、又はこれらの合金からなる物体の上に施すものであつて、これらの被メッキ体は必要によりジンケート処理などの前処理をされる。メッキ条件としては、電流密度0.5 ~ 20 A/dm<sup>2</sup>、メッキ温度30 ~ 80℃

びチオシアン酸カリウム0.2 g/ℓを添加して、浴温60℃、空気攪拌の条件でハルセル板上に5 Aの電流で5分間メッキを行つたところ高電流密度側20 A/dm<sup>2</sup>含む全面にわたつて光沢があり、平滑性の優れた銅-スズ合金メッキを得た。

#### 実施例2

シアン化第1銅3.4 g/ℓ、スズ酸ナトリウム100 g/ℓ、シアン化ナトリウム6.1 g/ℓ、水酸化ナトリウム5 g/ℓの組成よりなる銅-スズ合金メッキ浴に、酒石酸ナトリウムカリウム200 g/ℓ、酢酸鉛0.02 g/ℓ、及びチオシアン酸カリウム1 gを添加して、浴温60℃空気攪拌の条件でハルセル板上に5 Aの電流で10分間メッキを行つたところ高電流密度側20 A/dm<sup>2</sup>を含む全面にわたつて光沢があり、平滑性が優れた銅-スズ合金メッキを得た。

#### 〔発明の効果〕

本発明では広い電流密度の範囲で光沢があり、平滑性が優れた銅-スズ合金メッキが得られる。特に、高電流密度でメッキを行つても上記の性質

をもつたメッキが得られるので工業的な実施に適するものである。本発明のメッキ浴を用いるメッキにおいては均一電着性があり、それによつて光沢があり、平滑性が優れた銅－スズ合金メッキが得られる。

代理人弁理士(8107) 佐々木 清隆



(ほか3名)